

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

JP00/03145  
097743962  
01.06.00

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

JP00/03145

REC'D 27 JUL 2000

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 5月18日

JU

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第137876号

出 願 人

Applicant (s):

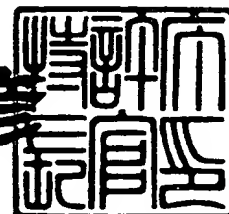
日本電池株式会社

PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 6月29日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特2000-3051942

【書類名】 特許願

【整理番号】 10786

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 4/14

【発明者】

【住所又は居所】 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 日本  
電池株式会社内

【氏名】 栗澤 勇

【特許出願人】

【識別番号】 000004282

【住所又は居所】 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地

【氏名又は名称】 日本電池株式会社

【代表者】 田中 千秋

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 046798

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】明細書

【発明の名称】鉛蓄電池用正極集電体及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 鉛蓄電池用正極集電体において、鉛合金からなる集電体の表面の少なくとも一部を  $\text{SnO}_2$  薄膜で被覆した構造を有することを特徴とする鉛蓄電池用正極集電体。

【請求項 2】 請求項 1 において該  $\text{SnO}_2$  薄膜に  $\text{Sb}$  を 10 wt % 以下含むことを特徴とする鉛蓄電池用正極集電体。

【請求項 3】 該  $\text{SnO}_2$  薄膜をスパッタリング法にて被覆することを特徴とする鉛蓄電池用正極集電体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

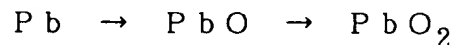
本発明は、鉛蓄電池用正極集電体に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来の鉛電池の劣化要因として、正極集電体(材質：鉛)の腐食がある。

【0003】



このため、寿命性能の要求を満足するため、集電体の体積を一定量以上確保しておく必要があり、これが鉛蓄電池のエネルギー密度を低くする原因となっている。

【0004】

従って、腐食が少ない鉛合金の組成や加工技術、あるいは鉛に変わる新材料について、これまでも多くの研究がなされてきた。

【0005】

正極集電体の材料には、高い導電性、硫酸への不溶性、硫酸溶液中での正極電位における化学的安定性等が要求され、金属酸化物やセラミック材料の中にそのような耐食性導電材料を見出すことができる。(例： $\text{SnO}_2$ 、 $\text{TiO}_{2n-1}$ ( $n=4$

,5,6)、 $\text{RuO}_2$ 他)

しかしながら、これらの材料は導電性に優れるとはいえ、鉛と比較すれば、比抵抗が高かったり、あるいはコストが高いために、これらの材料を集電体としてそのまま用いることは出来なかった。しかし、集電体の表面をこの耐食性導電材料の薄膜で覆い、集電体本体を被覆することで、この耐食性導電材料による電圧降下が小さく抑えられ、比抵抗の問題やコストの問題を克服し、耐食性に優れた正極集電体が得られる。そのような考え方から、耐食性導電材料を被覆した電極系がこれまでに幾つか報告されている。

#### 【0006】

例えば、学術刊行物「電気化学および工業物理学」（1979年）には、

$\text{Ti}$ （基板）/ $\text{SnO}_2$ （ $\text{Sb}$ 添加）/ $\beta\text{-PbO}_2$

$\text{Ti}$ （基板）/ $\text{PtO}_x$ / $\beta\text{-PbO}_2$

$\text{Ti}$ （基板）/ $\text{IrO}_2$ / $\beta\text{-PbO}_2$

$\text{Ti}$ （基板）/ $\text{RuO}_2$ / $\beta\text{-PbO}_2$

について記載されている。

#### 【0007】

そして、このような耐食性導電材料を被覆した電極の実例としては、電解用DSA電極に用いられている二酸化鉛電極がある。

#### 【0008】

例えば、特開昭63-57791号には、下記のDSA電極が記載されている。

#### 【0009】

$\text{Ti}$ （基板）/白金/ $\alpha\text{-PbO}_2$ / $\beta\text{-PbO}_2$

これらの電極が基板に $\text{Ti}$ を用いている理由としては、薄膜の製法が液相を媒体としているため、有機金属の飛散のため、あるいは薄膜材料の良質な結晶性と導電性を得るために、薄膜被覆工程の途中に500℃前後の焼成を施す必要があり、 $\text{Ti}$ などの融点が高い材質の集電体でなければ、良好な特性を有する耐食性薄膜が表面に被覆できないことがあった。

#### 【0010】

【発明が解決しようとする課題】

ところが、このようなTiあるいは高融点金属を材料とした正極集電体では、鉛電池を製造するには、極板の加工や溶接が困難であり、組立コストが高くなってしまう問題があった。またTiは、鉛蓄電池の正極電位にて硫酸に暴露されると、短期間で不働態化してしまうために、被覆膜に欠陥や損傷等があり、集電体表面に硫酸が侵入してしまうと、集電体としての機能を維持できなくなってしまう問題があった。

【0011】

一方、近年では薄膜の製法も多様化し、スパッタリング法やプラズマCVD法などを用いれば、鉛のような低融点材料にも良質な結晶性と導電性を持った、 $\text{SnO}_2$ のような高融点の耐食性導電材料を被覆することが可能になってきた。ところが、このような薄膜製造技術を利用し、低融点材料に高融点材料の薄膜を被覆した電極の研究はこれまで殆ど注目されていなかった。

【0012】

本発明は上述のような背景の下になされたものであり、近年の薄膜製造技術によって、鉛のような融点の低い材料に $\text{SnO}_2$ のような耐食性導電材料を被覆することにより、前述した問題点を解決し、極板の加工や溶接が容易で組立コストが低く、薄膜に多少の欠陥や損傷があっても集電体の機能は維持しうるができる、耐食性に優れた鉛蓄電池用正極集電体を提供することを課題とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】

上記の課題を解決する為に、請求項1に記載の発明の鉛蓄電池用正極集電体では、鉛合金からなる集電体の表面の少なくとも一部を $\text{SnO}_2$ 薄膜で被覆した構造を有することを特徴とするものである。

【0014】

また、請求項2に記載の発明では、請求項1において該 $\text{SnO}_2$ 薄膜にSbを10wt%以下含むことを特徴とするものである。

【0015】

さらに、請求項3に記載の発明の製造方法では、該 $\text{SnO}_2$ 薄膜をスパッタリ

ング法にて被覆することを特徴とするものである。

【0016】

#### 【発明の実施の形態】

以下に、本発明の好ましい実施の形態を説明するが、本発明は以下の説明に限定されるものではない。

【0017】

本発明の鉛蓄電池用正極集電体は、鉛又は鉛合金からなる集電体本体の表面の少なくとも一部をスパッタリング法などにより、耐食性の優れた $\text{SnO}_2$ 薄膜で被覆するものである。

【0018】

これにより、比抵抗の増大を薄膜を使用することで防ぎ、かつ薄膜により腐食を防ぐことにより耐食性の優れた鉛蓄電池用正極集電体を得ることができる。

【0019】

#### 【実施例】

次に、実施例を参考にしながら、本発明を更に詳細に説明する。図1は、本発明による正極集電体の断面を示す図であり、1は集電体本体（鉛合金）であり、2は耐食性導電材料（ $\text{SnO}_2$ ）である。薄膜の製膜は $\text{SnO}_2$ ターゲットを用いArガス雰囲気中でスパッタリング法によりおこなった。なお、今回の実施例ではスパッタリング法を用いたが、技術的にはプラズマCVD法を用いても同様の効果が得られる。図2は製膜した薄膜の抵抗率の測定結果を示す図であり、 $\text{SnO}_2$ にSbを添加した膜は抵抗率がより低くなっていることがわかる。特にSb添加量は10wt%以下の範囲で良好な比抵抗が小さい膜が得られた。図3は薄膜の膜厚と許容抵抗率を説明する図であり、本図においては、電流密度 $1000\text{ mA/cm}^2$ で電圧降下1mV以下（面抵抗 $0.01\Omega\text{ cm}^2$ 以下）となる条件で示している。これは実用的な鉛蓄電池では10CA以上（C：定格容量）に相当する電流密度であり、1mV以下の電圧降下であれば放電性能には殆ど影響しない。しかし、抵抗率が小さければ、より良いことは言うまでもない。

【0020】

図4は膜厚 $15\mu\text{m}$ の $\text{SnO}_2$ の薄膜を被覆した電極と被覆しない電極とを、

基板に鉛とTiを用いたものを、それぞれ活物質( $PbO_2$ )を塗布し、比重1.280の希硫酸中にて $20\text{ mA/cm}^2$ の定電流を流し、アノード酸化試験に供したときの電圧推移を示す図である。ここで、被覆しなかったTi基板の電極は基板表面が $TiO_2$ の不動態となり電極として機能が維持できなくなってしまう。Pb基板の電極については、被覆なしでも、機能が短期間で維持できなくなるということはなかった。しかし、被覆していないために基板の腐食が進行した。

## 【0021】

図5は図4にて600hアノード酸化試験後の鉛電極の腐食量を測定した結果を示す図であり、被覆ありのものは被覆なしのものに比べ、腐食量は6.4%とわずかであった。ここで被覆ありの基板の腐食は薄膜のピンホールや基板の凹凸による薄膜の欠陥部においてわずかに認められたが、欠陥部分に集中して電流が流れ、その部分が通常よりも著しく深く腐食が進んでいるようなことはなかった。

## 【0022】

図6は被覆ありと被覆なしの電極で電流密度を変えて放電したときの放電特性を示す図であり、被覆ありと被覆なしでは、放電性能に差はなかった。またこのときの試験電池は、集電体である格子とストラップ端子との溶接を、既存設備にて従来の鉛電池と同じ方法でおこなうことができた。

## 【0023】

以上のように、本発明による鉛蓄電池用正極集電体によれば、Ti基板に耐食性導電材料の薄膜を被覆した電極のように、溶接が困難で組立コストが高くなってしまうたり、被覆膜に欠陥や損傷等があると機能を維持できなくなってしまうという問題点を解決し、極板の加工や溶接が容易で組立コストが低く、薄膜に多少の欠陥や損傷があっても集電体の機能を維持しうることができ、高エネルギー密度かつ長寿命な鉛蓄電池が安価で製造できるようになるため、その工業的な価値は極めて大きい。

## 【0024】



【図面の簡単な説明】

【図１】 本発明による正極集電体の断面を示す図

【図２】 薄膜の抵抗率の測定結果を示す図

【図３】 薄膜の膜厚と許容抵抗率を説明する図

【図４】 アノード酸化試験の電圧推移を示す図

【図５】 アノード酸化試験後の腐食量の測定結果を示す図

【図６】 本発明品による集電体を用いた電池の放電特性の一例を示す図

【符号の説明】

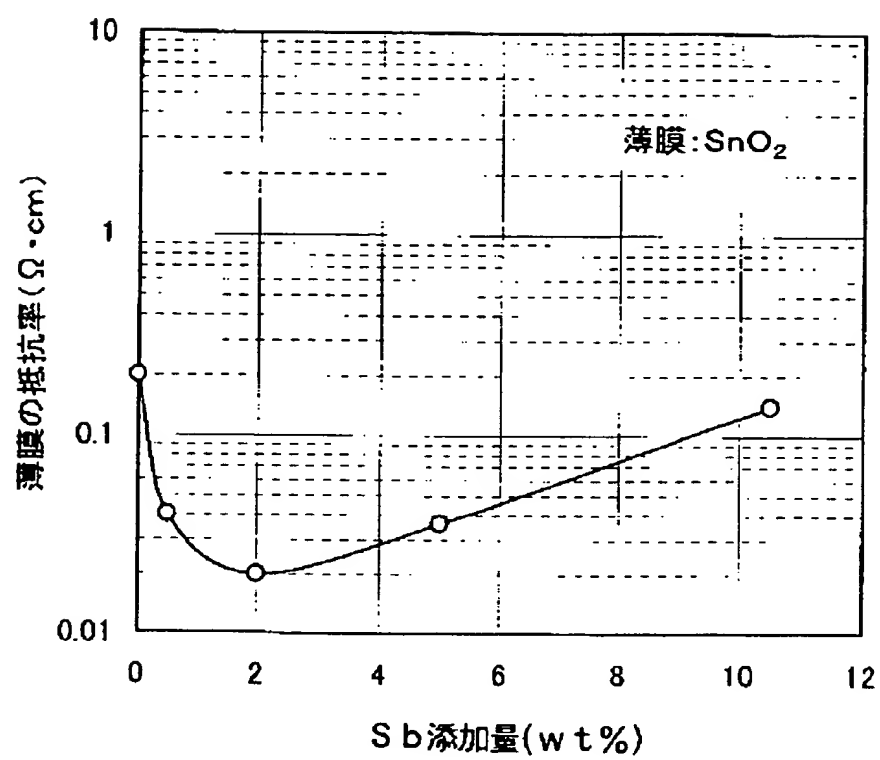
- 1 集電体本体
- 2 耐食性導電材料

【書類名】 図面

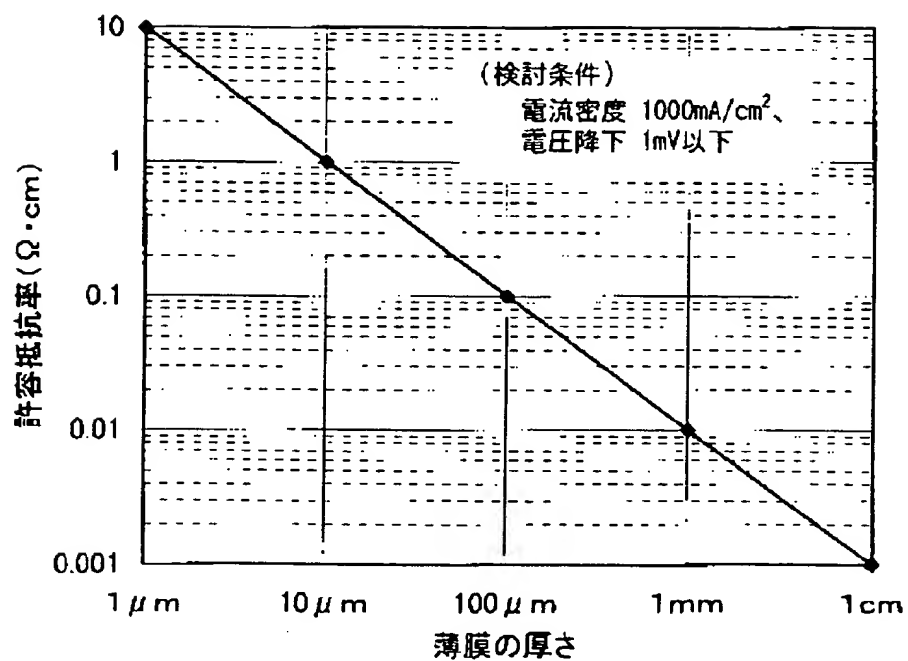
【図 1】



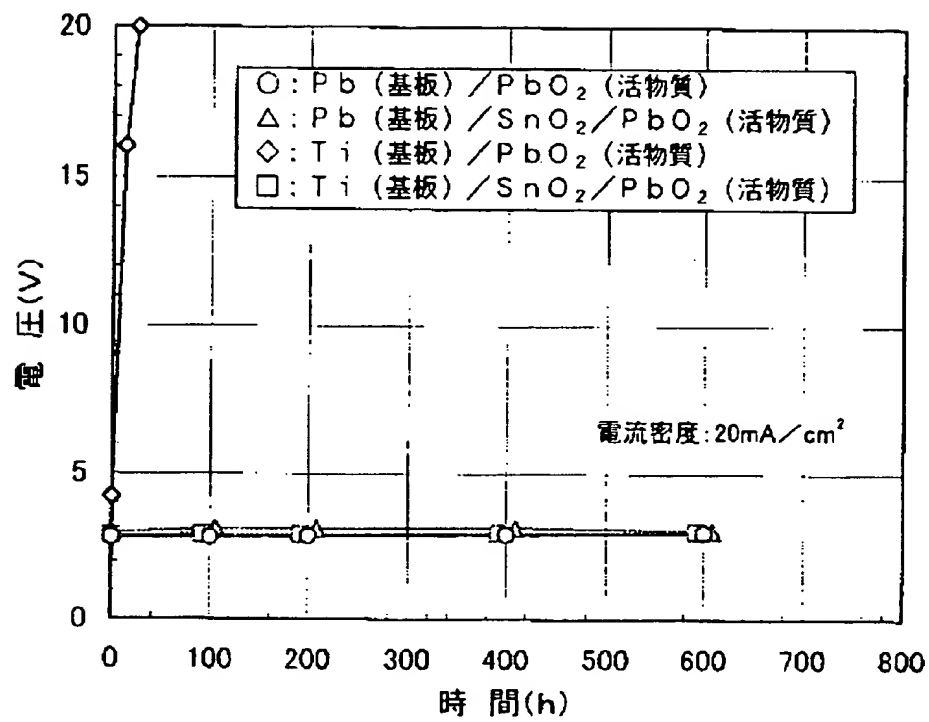
【図 2】



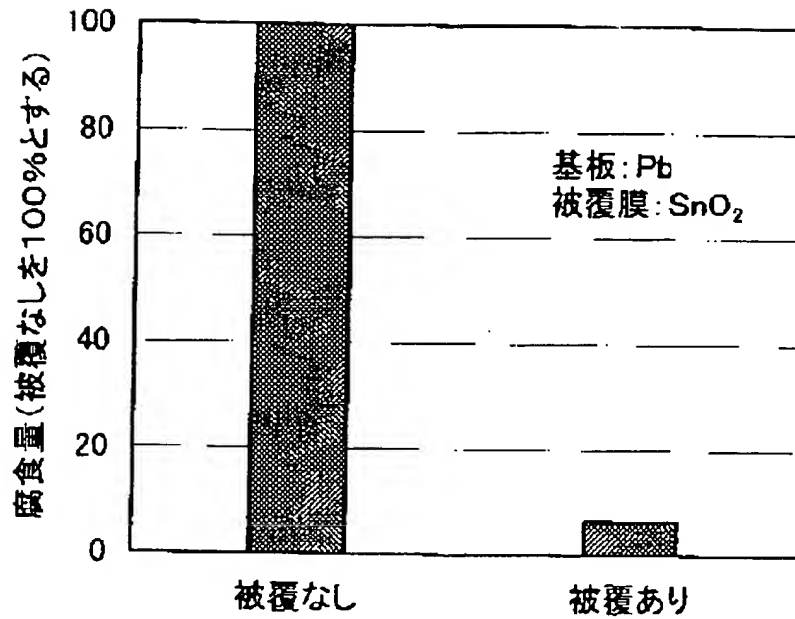
【図 3】



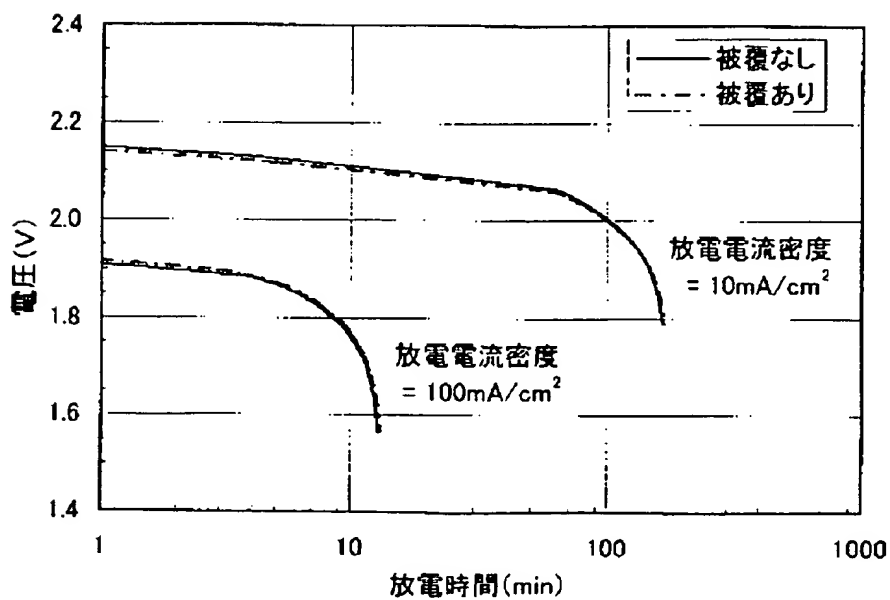
【図4】



【図 5】



【図 6】



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 電圧降下を低く抑え、かつ耐食性の優れた薄膜を被覆した鉛蓄電池用正極集電体を提供する。

【解決手段】 本発明の鉛蓄電池用正極集電体は、鉛又は鉛合金からなる集電体本体の表面をスパッタリング法などにより、耐食性の優れた  $\text{SnO}_2$  薄膜で被覆するものである。特に、 $\text{SnO}_2$  薄膜に  $\text{Sb}$  を 1 0 w t % 以下含むことによりその効果は増大する。

【選択図】 図 1



## 認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第137876号
受付番号	59900468318
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成11年 6月15日

### <認定情報・付加情報>

【提出日】 平成11年 5月18日

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004282]

1. 変更年月日 1990年 8月 9日

[変更理由] 新規登録

住 所 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地

氏 名 日本電池株式会社